

⑯日本国特許庁

⑮特許出願公開

## 公開特許公報

昭53-67619

⑯Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 22 B 11/04

識別記号

⑯日本分類  
10 L 222府内整理番号  
6554-42

⑯公開 昭和53年(1978)6月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全5頁)

## ⑭銀溶液の精製方法

⑮特 願 昭51-143598

⑯出 願 昭51(1976)11月30日

⑰發明者 志賀章二

日光市清滝町500番地 古河電  
気工業株式会社日光研究所内

⑮出願人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6  
番1号

同 古河金属工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6  
番1号

⑯代理人 弁理士 鈴江武彦 外1名

## 明細書

## 1.発明の名称

銀溶液の精製方法

## 2.特許請求の範囲

パラジウムを分離除去した銅、ニッケル、コバルト、亜鉛などの卑金属の少なくとも1種を含むpH0.2～1.3の銀溶液を、カチオン交換性抽出剤を含有し且つ水に不溶の有機溶媒に接触混和せしめて前記銀溶液に含まれる卑金属分を有機溶媒に抽出分離することを特徴とする銀溶液の精製方法。

## 3.発明の詳細な説明

本発明は銀溶液の精製方法に関し、とくに銀の電解精製などの工程で電解液中に混入する銅等の不純物を除去して高純度な銀を回収できるようにした銀溶液の精製方法に係るものである。

一般に銅、ニッケルなどの卑金属の電解精製で発生する不溶残渣を乾式乾燥して粗銀が生成されるが、銀の電解精製においてはこの粗銀をアノードとし弱酸性の硝酸銀溶液を電解液とし

てカソード上に高純度な銀を析出するものである。しかるに上記粗銀中には不純物として金、白金、パラジウム等の貴金属とともに銅などの卑金属が含まれており、この粗銀を溶解した場合には金、白金などは不溶残渣として分離できるが銅はパラジウムとともに溶出して電解液中に蓄積されていく。このように溶解を続けて液中に過剰の銅が蓄積されこの状態で電解を行うと、電析回収された銀中に多くの銅が含まれることになり、その品質が低下してしまう。

このため従来においては上記不純分を多く蓄積した場合この電解液を回収しているが、これを電解液として再利用することは確かに新たな電解液を作製しなければならず面倒であつた。しかも回収した電解液はこれを処理するに際して化学的に銀沈殿物を生成し、銀沈殿物から銀を回収した後処理するようにしているが、この場合銀の回収操作が煩雑であるとともに銀を回収した残りの液は環境汚染の問題から処理に手間とコストがかかる問題がある。

本発明は上述した事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは銀電解液などの銀溶液中に含まれる不純物とくに銅などの卑金属を簡便に分離してこの溶液を清浄化し高品質な電気銀を得ることができ、さらに分離された卑金属沈殿物から卑金属分を容易に回収できる銀溶液の精製方法を提供するものである。

すなわち本発明はパラジウムを分離除去した銅、ニッケル、コバルト、亜鉛等の卑金属の少なくとも1種を含むpH 0.2～1.3の銀溶液を、カチオン交換性抽出剤を含有し且つ水に不溶の有機溶媒に接触混和せしめて前記銀溶液に含まれる卑金属分を有機溶媒に抽出分離することを特徴とする銀溶液の精製方法である。

以下本発明方法を詳細に説明する。

一般に銀の電解精製においては前述したように粗銀をアノードとし、銀又はステンレスなどをカソードとし、硝酸銀溶液などを電解液として電気分解し、カソード上に純銀を電析回収するものである。しかるに上記粗銀中には不純物

として金、白金、パラジウムなどの貴金属とともに銅などの卑金属が含まれ、金、白金などは不溶残渣として分離されるがパラジウム、銅等は銀とともに電解液中に溶出し、長期間使用すると銅等がパラジウムとともに電解液中に蓄積される為、この電解液を清浄化する必要がある。また銀の湿式製錬における銀溶液中にはパラジウムとともに銅、ニッケル、コバルトなどの卑金属が多く混在し、これらパラジウム、卑金属を分離除去してからこれから銀を回収する必要がある。

本発明方法は上述した如き組成の銀溶液中に含まれるパラジウムをはじめ分離除去し、この溶液を水に不溶の有機溶媒に接触混和してこの溶液中に含まれる銅、ニッケル、コバルト、亜鉛などの卑金属を有機溶媒中のカチオン交換性抽出剤と反応せしめ、これを抽出分離する方法である。

まず銀溶液中に溶存するパラジウムをはじめ分離除去する。これは銀溶液中にパラジウムが

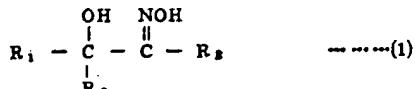
溶存している状態で銅等の卑金属を抽出分離した場合、パラジウムの一部が銅等とともに有機溶媒中に移行するとともに抽出剤と反応して微細沈殿を生成しこれが銀溶液及び有機溶媒中に懸濁してしまい、有機溶媒相と銀溶液相との相分離が遅延、不完全化して抽出作業が困難となる為である。このようなパラジウムの挙動は抽出条件にもよるが多くの場合約1 ppm以下の濃度において初めて避けることができ、本発明においてもパラジウムの濃度が1 ppm以下となるようにするのが好ましい。銀溶液中に含まれるパラジウムを分離除去する方法としては、例えば活性炭などの吸着剤を銀溶液中に投試してパラジウム分を活性炭に選択的に吸着させる方法、あるいはジメチル・クリオキシムをpH 2以下の酸性銀溶液中に添加してパラジウム分を選択的に沈殿分離せしめる方法、さらにはヒドロジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリン、蟻酸、ヒドロキシルアミンなどを添加して銀溶液中のパラジウム分を還元して沈殿分離する方法など

がある。この場合上述した方法のいずれかを1回適用すればパラジウム分は良好に分離できるが、必要に応じて2種の方法を併用するようにしてもよい。

このようにはじめパラジウムを分離除去した溶液とカチオン交換性抽出剤を含み水に不溶の有機溶媒とを接触混和せしめる。このようにすることにより銀溶液中の銅等の卑金属が有機溶媒相中に移行しカチオン交換性抽出剤と反応して抽出錯化合物を生成し銀溶液から分離される。この銀溶液のpHは0.2～1.3の範囲に保持しなければならないが、これはpHが0.2未満の酸性では上記抽出錯化合物が安定には生成されず、又pH 1.3を越えるアルカリ性では銅等の抽出が低下するとともに銀の抽出も少しづながら起こるためである。とくに銅の抽出においてはpH 0.5～1.3、ニッケル、コバルトにおいてはpH 2.5～1.3、亜鉛ではpH 3～1.3が望ましい。この場合これら金属の抽出され易さは銅、ニッケル、コバルト、亜鉛の順であるので、溶液中にこれ

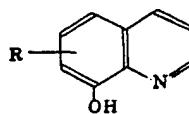
ら金属が多種混在している場合においても抽出剤の量を調節することによつて例えば銅だけ、あるいはニッケルだけと任意の金属を所望抽出分離することができる。

上記有機溶媒としてはクロシン、キシレンなどが用いられ、また上記カチオン交換性抽出剤としては、例えばヒドロキシヒドロキシム類、ヒドロキシキノリン類、高級カルボン酸及びアルキルリン酸エステルなどが挙げられるが、とくに抽出能力や抽出pH特性などが優れているヒドロキシヒドロキシム類とヒドロキシキノリン類が好ましい。上記ヒドロキシヒドロキシム類とは水酸基とヒドロキシム基とを分子内に共有する水に不溶性有機物質であり、とくに両基が $\alpha$ 位に隣接する場合(下記一般式(1))及び $\beta$ 位に隣接する場合が有効で、この場合 $\beta$ 型としては水酸基を芳香環上に有するヒドロキシベンゾフェノン型(下記一般式(2))が普通である。



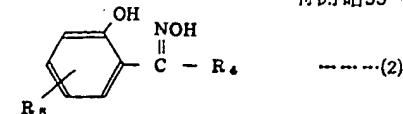
ロキシ-3'-メチル-5-エチルベンゾフェノンオキシム、2-ヒドロキシ-5-(1,1-ジメチル-プロピル)-ベンゾフェノンオキシム、2-ヒドロキシ-3,5-ジオクチル-ベンゾフェノンオキシム、2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム、4-エトキシ-2-ヒドロキシ-フェノンカプリルオキシム、4-ブチル-2-ヒドロキシ-フェノンステリルオキシムなどである。

またヒドロキシキノリン類では下式で表わされる8-ヒドロキシキノリン誘導体がとくに有効で、通常は1~50%とくに望ましくは5~25%の濃度で有機溶媒に溶解希釈して使用される。



ここでRは1個ないし6個以下の炭化水素基で、炭素数の合計が8~30の範囲である。

上記ヒドロキシキノリン類の具体例としては、



なお上記一般式で $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は炭素数が6~20の炭化水素基、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は水素又は炭素数が1~20の炭化水素基で、また $\text{R}_5$ は1~4の複数の炭化水素基でその炭素数の総和が1~20のものである。また $\text{R}_5$ の一部は炭化水素以外の置換基で代用してもよく、とくにハロゲン等の電子吸引性基で置換した場合には錯体形成力が促進できる。

上述した構造を有するヒドロキシヒドロキシム類は通常1~50%とくに望ましくは5~25%の濃度で有機溶媒中に溶解希釈して使用されるものである。上記ヒドロキシヒドロキシム類の具体的例を挙げれば、5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-ドデカン-6-オキシム、19-ヒドロキシ-ヘキサトリコンタ-9,27-ジエン-18オキシム、5,10-ジエチル-8-ヒドロキシテトラデカン-7-オキシム、2-ヒド

7-[3-(5,5,7,7)テトラメチル-1オクチル]-8ヒドロキシキノリン、7-[3-(5,5ジナデル-1ヘキシル)]-8ヒドロキシキノリン、7-ドデシル-8-ヒドロキシキノリンが挙げられる。

このようにして銅、ニッケル等を溶媒抽出して分離することにより銀溶液が清浄化される。とくに銀溶液が銀電解液の場合はこれらの多くがpH 0.5~1.5の弱硝酸酸性溶液であるため溶液のpHを調整する必要がなく、電解液の1部を取出してこれをパラジウム分離後溶媒抽出電解液を清浄化した後これを再利用するすればよい。

なお銅等の重金属を抽出した有機溶媒は硫酸などの水溶液で接触処理すれば銅等が水溶液中に逆抽出され、これを電解回収することができる。

また銀の湿式製錬では銀溶液中のパラジウム及び銅等の重金属を効率よく分離除去してこれから高純度の銀分を回収することができる。

次に本発明の実施例を説明する。

### 実施例 1

銀電解精製工程で用いた下記組成の電解液に

銀	70 g/l
銅	23 g/l
パラジウム	0.24 g/l
遊離硝酸	5.7
pH	1.0
温度	55°C

重量比で10%の活性炭を投入して15分間攪拌してから該活性炭を沪過分離し電解液中の金属分の濃度を測定した結果、液中の銀、銅濃度は変わらずパラジウムが1 ppm以下であつた。このようにパラジウムを分離除去した溶液を銀溶液とし、カチオン交換性抽出剤としてジエネラル・ミルズ・ケミカル社製 LIX 65 N (商品名) (4-ノニル- $\beta$ -ヒドロキシ-ベンゾフェノンオキシムが主成分)を用い、この抽出剤を3.0%含むケロシン溶液を有機溶媒とし、銀溶液1容量部と有機溶媒2容量部とを5分間混合

### 実施例 2

上記実施例1の電解液中にその液量に対して0.2重量%のジメチルグリオキシムを投入して15分間攪拌したところ黄色沈殿物が生成された。この沈殿物を沪過した溶液中のパラジウムを測定した結果1 ppm以下であつた。さらにこの溶液を上記実施例1と同様に抽出処理した結果実施例1と同様に銀分が抽出されず銅分のみが選択的に抽出された。

### 実施例 3

実施例1の電解液にその液量に対して0.5重量%のチオ尿素を添加し、80°Cに加熱してからこれを放冷した。この結果上記溶液中に黒褐色沈殿が生じ、これを沪分して銀溶液中のパラジウムを測定したところ1 ppm以下の濃度であつた。このようにパラジウムを分離除去した溶液(銀溶液)1容量部を7-ドテシル-8ヒドロキシキノリン2.5%と2-エチル-ヘキシアルコール1.0%を含むキシレン溶液(有機溶媒)2容量部に接触混和せしめてこれを静置し

接触した後これを静置した結果、1分以内に有機溶媒相と銀溶液は明確に分離し、またこの銀溶液は透明であつた。さらに銀溶液中の銅分を測定したところ16.5 g/lに減少した。また有機溶媒中の銅分は3.2 g/lであり、銀分は0.01 g/l以下であり、銅分のみが選択的に抽出されることが確認された。

### 比較例 1

上記実施例1の電解液に活性炭によるパラジウム分離処理を行なわず LIX 65 N をカチオン交換性抽出剤とした上記実施例1と同様の組成の有機溶媒を用いて溶媒抽出を行つた結果、有機溶媒相と銀溶液との間に気泡が残留し相分離が充分に起らないとともに、銀溶液が褐色沈殿により濁つた。また有機溶媒相もこれを静置すると、パラジウムの褐沈が起つた。従つて、抽出操作に致命的な不完全相分離は、パラジウムと抽出剤の反応生成物に起因することが確認された。

### 実施例 4

実施例1の電解液にその液量に対して0.5重量%の水和ヒドロシンを投入したところ、激しく反応して黒色沈殿が生成した。この沈殿物を沪過して液中のパラジウム分を測定した結果1 ppm以下の濃度であつた。このようにパラジウムを分離除去した溶液を実施例3の有機溶媒と接触混和せしめたところ実施例3と同様の結果を得た。

### 実施例 5

前記実施例1の電解液をヤシガラ炭の入つた活性炭沪過塔を通した後これを2段の向流ミキサーセトラーの第1段に定量ポンプにより15 cc/minの流速で給液した。一方有機溶媒として英國シエルケミカル社の SME 529 (商品名) (5- $\alpha$ -ノニル-2ヒドロキシフェノール-

メチルケトキシムが主成分)の3.0 molケロシン溶液を用い、これを前記ミキサー・セトラーの第2段に3.0 cc/minで給液した。両者を2分間接触混和した後7.5分間静置して有機浴媒相と銀電解液とを分離した。

このミキサー・セトラーから銀電解液を取出したところこの液は透明で銅分濃度は元の値と姿らず、銅分は1.5.2 g/lに減じていた。この銅濃度はこの溶液を直接銀の電解液として用いることができる濃度である。

次に銅分を抽出した有機浴媒と銀電解液( $H_2SO_4$  21.5 g/l、銅4.5 g/l)とを2段のミキサー・セトラーにおいて混合接触せしめて逆抽出処理を行つた。この結果逆抽出後の有機浴媒中の銅分は1 g/l以下に減じ、これを前記抽出工程に循環使用された。また逆抽出後の銅電解液は銅分が若干増加しただけであり、銅電解液として使用することができた。

以上説明したように本発明によれば銀電解液などの銀浴液中に含まれる銅、ニッケル、コベ

ルト、亜鉛などの卑金属を効率よく分離して、銀溶液を清浄化し、該銀溶液を電解液として再利用することができる。銀の湿式製錫の場合にはこの銀電解液から効率よく銀を回収することができる。

出席人代理人 弁理士 鈴江武彦